

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-219319

(43)Date of publication of application : 06.08.2002

(51)Int.Cl.

B01D 39/20
C04B 35/195
C04B 38/00
C04B 38/06
F01N 3/02

(21)Application number : 2001-190404

(71)Applicant : NGK INSULATORS LTD

(22)Date of filing : 22.06.2001

(72)Inventor : NOGUCHI YASUSHI
NISHI HIDEAKI
SUENOBU HIROYUKI

(30)Priority

Priority number : 2000357305 Priority date : 24.11.2000 Priority country : JP

(54) POROUS HONEYCOMB FILTER AND METHOD FOR MANUFACTURING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a porous honeycomb filter having high collection efficiency of fine particles (particulates) or the like, capable of preventing the increase in pressure loss caused by the clogging of pores, and capable of developing these characteristics especially coping with a recent diesel engine employing high pressure fuel injection, a common rail or the like, and a method for manufacturing the same.

SOLUTION: The porous honeycomb filter comprises a material containing cordierite controlled of its pore distribution as a main crystal phase. The pore distribution is set so that a pore volume with a pore size of $<10\ \mu\text{m}$ is 15% or less of the total pore volume and a pore volume with a pore size of $10\text{--}50\ \mu\text{m}$ is 75% or more of the total pore volume and a pore volume with a pore size of $>50\ \mu\text{m}$ is 10% or less of the total pore volume.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 27.01.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

2002-219319
NOGUCHI YASUSHI
NISHI HIDEAKI
SUENOBU HIROYUKI
COPY

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] Pore volume to which it is the porosity honeycomb filter which consists of an ingredient which makes the KODI light which controlled pore distribution the main crystal phase, and said pore distribution exceeds the pole diameter of 50 micrometers 75% or more of pore-volume: all pore volume with a pole diameter of 10-50 micrometers 15% or less of pore-volume: all pore volume with a pole diameter of less than 10 micrometers: The porosity honeycomb filter of total pore volume which comes out and is characterized by a certain thing 10% or less.

[Claim 2] The porosity honeycomb filter according to claim 1 whose porosity of a honeycomb filter is 50 - 75%.

[Claim 3] The porosity honeycomb filter according to claim 2 whose porosity of a honeycomb filter is 65 - 75%.

[Claim 4] A porosity honeycomb filter given in any 1 term of claims 1-3 whose coefficients of thermal expansion in 40-800 degrees C of a honeycomb filter are less than $[1.0 \times 10^{-6} / \text{degree C}]$.

[Claim 5] The manufacture approach of the porosity honeycomb filter characterized by considering as the particle size distribution in which it is the manufacture approach of the porosity honeycomb filter using the ceramic raw material which uses a cordierite-ized raw material as the main raw material, and said cordierite-ized raw material contains a kaolin below by 0 - 10 mass %, and powder with a particle size of 75 micrometers or more contains source components of a silica (SiO_2) other than a kaolin and talc below by 1 mass %.

[Claim 6] The manufacture approach of a porosity honeycomb filter according to claim 5 that said cordierite-ized raw material contains said kaolin by 1 - 10 mass %.

[Claim 7] The manufacture approach of a porosity honeycomb filter according to claim 5 or 6 that source components of a silica (SiO_2) other than said kaolin and said talc are the things of a quartz or fused silica which contain a kind at least.

[Claim 8] The manufacture approach of a porosity honeycomb filter with said cordierite-ized raw material given [as a source component of an alumina (aluminum 2O_3)] in any 1 term of claims 5-7 of an aluminum oxide or an aluminum hydroxide which contain a kind at least.

[Claim 9] The manufacture approach of the porosity honeycomb filter according to claim 8 which does 15-45 mass % content of an aluminum hydroxide with a particle size of 1-10 micrometers as said source component of an alumina (aluminum 2O_3).

[Claim 10] The manufacture approach of the porosity honeycomb filter according to claim 8 or 9 which does 0-20 mass % content of an aluminum oxide with a particle size of 4-8 micrometers as said source component of an alumina (aluminum 2O_3).

[Claim 11] The manufacture approach of a porosity honeycomb filter given in any 1 term of claims 5-10 to which said cordierite-ized raw material does 37-40 mass % content of talc as a source component of a magnesia (MgO).

[Claim 12] The manufacture approach of a porosity honeycomb filter according to claim 11 that the particle size of said talc is 5-40 micrometers.

[Claim 13] The manufacture approach of a porosity honeycomb filter given in any 1 term of claims 5-12 to which this ceramic raw material carries out 1-4 weight section content of the foaming resin to this cordierite-ized raw material 100 weight section.

[Translation done.]

THIS PAGE BLANK (USPTO)

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to a porosity honeycomb filter and its manufacture approach. In more detail, collection efficiency, such as a particle (particulate), is high, and can prevent increase of the pressure loss by the blinding of pore, and is related with the porosity honeycomb filter which can demonstrate these properties corresponding to the diesel power plant which adopted high-pressure fuel injection in recent years, a common rail, etc. especially, and its manufacture approach.

[0002]

[Description of the Prior Art] In recent years, as equipment from which the particle in exhaust gas is removed, it has the structure which ***** (ed) alternately two or more through tubes which carry out opening to an emission close side edge side and an exhaust gas discharge side edge side in respect of both ends, the septum between each through tube (it has two or more pores) is compulsorily passed for the exhaust gas which flowed from the emission close side edge side, and uptake and the porosity honeycomb filter to remove are used in the particle in exhaust gas.

[0003] In this porosity honeycomb filter, it is required that pore distribution should be controlled by relation with the particle size of the particle in exhaust gas since engine performance, such as collection efficiency and pressure loss, differs by into how much the aperture of the pore formed in the septum between each through tube is made.

[0004] Conventionally, as a porosity honeycomb filter, many things of the product made from cordierite which is excellent in thermal resistance, or the product made from silicon carbide are used, and that to which the average of a pole diameter is 1-15 micrometers, and controlled the pole diameter in the range where pore distribution is very as narrow as less than [(standard deviation SD) 0.20] is indicated about the porosity honeycomb filter made from silicon carbide with easy control of a pole diameter (JP,5-23512,A).

[0005] on the other hand, as a honeycomb filter made from cordierite which controlled the aperture of pore While raising porosity by not making a cordierite-ized raw material contain a kaolin and an aluminum oxide The aluminum hydroxide which controlled particle size in the specific range (the powder whose particle size is 0.5-3 micrometers, and the powder whose particle size is 5-15 micrometers occupy 50 - 100% of the whole aluminum hydroxide), In the KODI light-ized raw material which serves as fused silica (a mean diameter is 30-100 micrometers) from talc The honeycomb filter whose average aperture obtained by the manufacture approach using the raw material which added a predetermined organic blowing agent or combustible material is 25-40 micrometers is indicated (JP,9-77573,A).

[0006] However, since a pole diameter was mainly controlled by this honeycomb filter with an aluminum hydroxide, and an organic blowing agent or combustible material, even if the average pole diameter was controllable, it was impossible to have made pore distribution into the narrow range of desired. Moreover, in order to coarse-grain-ize an aluminum hydroxide, it also had the problem that a coefficient of thermal expansion increased.

[0007] On the other hand, each component of talc, a silica, an alumina, and a kaolin is used as the powder of a specific particle size. Were obtained by the manufacture approach using the raw material which added graphite as an ostomy agent in the KODI light-ized raw material mixed with

specific content. Pore with a ** pole diameter of 2 micrometers or less is indicated for pore distribution, and the honeycomb filter of all below 10 volume [in pore] %**s is indicated for pore with a ** pole diameter of 100 micrometers or more below all 7 volume [in pore] %, respectively (the patent No. 2578176 official report, the patent No. 2726616 official report).

[0008] However, since it was not taken into consideration especially about the point that the ease which controls a pole diameter by these honeycomb filters for every component differs, the limitation controlled the minimum or upper limit of pore distribution, and it was impossible to have made pore distribution into the narrow range of desired.

[0009] The point that the ease which controls a pole diameter for every component of talc, a silica, an alumina, and a kaolin differs is noted to these. About both the components of talc and a silica, powder with a particle size of 150 micrometers or more is made below into 3 mass % from the whole raw material. And the honeycomb filter with which the pore with a pole diameter of 10-50 micrometers obtained by the manufacture approach using the KODI light-ized raw material which adjusted powder with a particle size of 45 micrometers or less to below 25 mass % occupies all 52.0 in pore - 74.1 volume % is proposed (JP,7-38930,B).

[0010] This honeycomb filter can prevent increase of pressure loss by prevention of blinding while being able to improve collection efficiency compared with the various honeycomb filters made from a KODI light which attain controlling a pole diameter in the narrow range of 10-50 micrometers for the first time, and mentioned it above with the honeycomb filter made from a KODI light. Moreover, a coefficient of thermal expansion can be made small by making particle size of talc small.

[0011] However, as for the particle in exhaust gas, the honeycomb filter with which the particle controlled the pole diameter by amelioration (high-pressure fuel injection, a common rail, etc. are adopted.) of a diesel power plant to altitude extremely with reduction-ization of a discharge since it was equalizing (most particle size of a particle is 1 micrometer of abbreviation.), minor-diameter-izing and is demanded strongly in recent years.

[0012] On the other hand, since the kaolin in a KODI light-ized raw material was manufactured in this honeycomb filter, without meaning at all about participating in formation of pore 10 micrometers or less deeply, it was not what cannot form pore with a pole diameter of 10-50 micrometers at the high rate more than 75.0 volume %, but can accept such a request in recent years.

[0013]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] This invention was made in view of the above-mentioned problem, its collection efficiency, such as a particle (particulate), is high, and it can prevent increase of the pressure loss by the blinding of pore, and aims at offering the porosity honeycomb filter which can demonstrate these properties corresponding to the diesel power plant which adopted high-pressure fuel injection in recent years, a common rail, etc. especially, and its manufacture approach.

[0014]

[Means for Solving the Problem] By low-concentration-izing a kaolin, this invention person did the knowledge of pore volume distribution being controllable in the desired range to altitude, and completed this invention while he controlled the particle size of the silica component of a KODI light-ized raw material, as a result of inquiring wholeheartedly in order to solve an above-mentioned technical problem.

[0015] Namely, pore volume to which it is the porosity honeycomb filter which consists of an ingredient which makes the KODI light which controlled pore distribution the main crystal phase according to this invention, and pore distribution exceeds the pole diameter of 50 micrometers 75% or more of pore-volume:all pore volume with a pole diameter of 10-50 micrometers 15% or less of pore-volume:all pore volume with a pole diameter of less than 10 micrometers: The porosity honeycomb filter characterized by being 10% or less of total pore volume is offered.

[0016] In the honeycomb filter of this invention, it is desirable that the porosity of a honeycomb filter is 50 - 75%, it is more desirable that it is 65 - 75%, and it is desirable that it is especially 68 - 75%. Moreover, it is desirable that the coefficient of thermal expansion in 40-800 degrees C of a honeycomb filter is less than [1.0×10^{-6} /degree C].

[0017] Moreover, according to this invention, it is the manufacture approach of the porosity honeycomb filter using the ceramic raw material which uses a cordierite-ized raw material as the main raw material, and the manufacture approach of the porosity honeycomb filter characterized by

a cordierite-ized raw material considering as the particle size distribution in which a kaolin is contained below by 10 mass %, and powder with a particle size of 75 micrometers or more contains source components of a silica (SiO_2) other than a kaolin and talc below by 1 mass % is offered.

[0018] JP,9-77573,A can be made to contain a kaolin at a rate of 1 - 10 mass % in the manufacture approach of the honeycomb filter of this invention unlike the manufacture approach of a publication.

[0019] Moreover, source components of a silica (SiO_2) other than a kaolin and talc have the desirable thing of a quartz or fused silica which contained a kind at least.

[0020] Moreover, a cordierite-ized raw material has the desirable thing of an aluminum oxide or an aluminum hydroxide which contained a kind at least as a source component of an alumina (aluminum 2O_3). Under the present circumstances, it is desirable to do 15-45 mass % content of an aluminum hydroxide with a particle size of 1-10 micrometers, or to do 0-20 mass % content of an aluminum oxide with a particle size of 4-8 micrometers as a source component of an alumina (aluminum 2O_3).

[0021] Moreover, as for a cordierite-ized raw material, it is desirable as a source component of a magnesia (MgO) to do 37-40 mass % content of talc, and, as for the particle size of talc, it is desirable in this case that it is 5-40 micrometers. Moreover, it is also desirable to use what carried out 1-4 weight section content of the foaming resin to the cordierite-ized raw material 100 weight section as a ceramic raw material.

[0022]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, the gestalt of operation of this invention is explained concretely.

1. The porosity honeycomb filter of porosity honeycomb filter this invention is a porosity honeycomb filter which makes the KODI light which controlled pore distribution highly in the specific range the main crystal phase. Hereafter, it explains concretely.

[0023] Although the porosity honeycomb filter of this invention considers cordierite as the main crystal, any, such as orientation, non-orientation, alpha crystalline substance, and beta crystalline substance, are sufficient as cordierite.

[0024] Moreover, other crystal phases, such as a mullite, zircon, aluminum titanate, clay bond silicon carbide, a zirconia, a spinel, an indialite, Safi Lynn, corundum, and a titania, may be contained. In addition, these crystal phases may be independent one sort or a thing which contains two or more sorts in coincidence.

[0025] The pore volume of the pore distribution in the porosity honeycomb filter of this invention to which the pore volume whose pore volume with a pole diameter of less than 10 micrometers is 15% or less of total pore volume and the pole diameter of 10-50 micrometers exceeds the pole diameter of 50 micrometers 75 to 100% of total pore volume is 10% or less of total pore volume.

[0026] If pore volume with a pole diameter of 10-50 micrometers turns into less than 75% of total pore volume and pore volume with a pole diameter of less than 10 micrometers exceeds 15% of total pore volume, when producing increase of pressure loss by the blinding of pore and attaching a catalyst to a filter, increase of pressure loss will be produced by the blinding of the pore by the catalyst. On the other hand, pore volume with a pole diameter of 10-50 micrometers turns into less than 75% of total pore volume, and if the pore volume exceeding the pole diameter of 50 micrometers exceeds 10% of total pore volume, particulate collection efficiency will fall.

[0027] Especially, small-diameter-izing, since it is equalizing, if pore volume with a pole diameter of 10-50 micrometers does not make [a particulate] it efficient with 75% or more of total pore volume with amelioration of a diesel power plant in recent years, it becomes difficult to raise particulate collection efficiency corresponding to amelioration of such a diesel power plant.

[0028] It is desirable that the point of reduction-izing of pressure loss and improvement in collection efficiency to porosity is 50 - 75%, as for the honeycomb filter of this invention, it is more desirable that porosity is 65 - 75%, and it is desirable that porosity is especially 68 - 75%. Moreover, it is desirable from the point of improvement in the thermal shock resistance at the time of elevated-temperature use that the coefficient of thermal expansion in 40-800 degrees C is less than [1.0×10^{-6} /degree C].

[0029] Although the honeycomb filter of this invention has the structure which usually ***** (ed) alternately two or more through tubes which carry out opening to an emission close side edge side

and an exhaust gas discharge side edge side in respect of both ends There may not be especially a limit about the configuration of a honeycomb filter, for example, any, such as a configuration where the side face of the cylinder of a perfect circle or an ellipse, the prisms whose configurations of an end face are the polygons of a trigonum, a rectangular head, etc., these cylinders, and a prism curved into the character of **, are sufficient as the configuration of an end face. Moreover, there may not be especially a limit about the configuration of a through tube, either, for example, any, such as polygons, such as a rectangular head and eight angles, a perfect circle, and an ellipse, are sufficient as a cross-section configuration.

[0030] In addition, the porosity honeycomb filter of this invention can be manufactured by the approach described below.

[0031] 2. The manufacture approach of the porosity honeycomb filter of manufacture approach this invention of a porosity honeycomb filter is an approach of manufacturing the porosity honeycomb filter using the ceramic raw material which uses a cordierite-ized raw material as the main raw material, and controls the content and particle size of a specific component in a cordierite-ized raw material in the specific range. Hereafter, it explains concretely.

[0032] As for the cordierite-ized raw material used for this invention, powder with a particle size of 75 micrometers or more makes preferably source components of a silica (SiO_2) other than a kaolin and talc the particle size distribution below 0.5 mass % below 1 mass %.

[0033] Thereby, the pore of the narrow range of 10-50-micrometer pole diameter can be extremely formed at high rate, collection efficiency is high and a honeycomb filter without increase of the pressure loss by the blinding of pore can be manufactured.

[0034] Namely, the thing for which this invention can form the pore of the pole diameter in which source components of a silica (SiO_2) other than the kaolin in a cordierite-ized raw material and talc carried out abbreviation correspondence at component particle size unlike other components, And it finds out that the pore of the narrow range of 10-50-micrometer pole diameter can be extremely formed at high rate by cutting coarse-grain powder with a particle size of 75 micrometers or more into formation of pore with a pole diameter of 10 micrometers or less paying attention to hardly involving.

[0035] As source components of a silica (SiO_2) other than a kaolin and talc, although a quartz, fused silica, a mullite, etc. can be mentioned, especially, it is stabilized, and exists to an elevated temperature, at the time of baking, control of a pole diameter is an easy point, and the thing of a quartz and fused silica which contains a kind at least is desirable.

[0036] As for this source component of a silica (SiO_2), it is desirable among a cordierite-ized raw material to do 15-20 mass % content of. Moreover, although Na_2O , K_2O , etc. may be contained as an impurity, the content of these impurities is the point that increase of a coefficient of thermal expansion can be prevented, and it is desirable among the source component of a silica (SiO_2) that it is below 0.01 mass % in total.

[0037] The cordierite-ized raw material used by this invention makes a kaolin further the content below 10 mass %.

[0038] If a kaolin contains exceeding 10 mass %, since formation of pore with a pole diameter of less than 10 micrometers cannot be controlled, even if it controls the particle size of source components of a silica (SiO_2) other than the kaolin mentioned above and talc, it becomes impossible to make pore volume with a pole diameter of 10-50 micrometers into 75% or more of total pore volume.

[0039] That is, in addition to control of the particle size distribution of the source component of a silica (SiO_2) mentioned above, this invention finds out that the kaolin in a cordierite-ized raw material can control most formation of pore with a pole diameter of less than 10 micrometers by making content of a kaolin into the low rate below 10 mass % paying attention to mainly participating in formation of pore with a pole diameter of less than 10 micrometers.

[0040] In addition, in order that this invention may control the content of a kaolin from the point of control of pore distribution, JP,9-77573,A may be made to contain it in the range of 1 - 10 mass % unlike the manufacture approach of a publication.

[0041] Moreover, although a kaolin may contain a mica, a quartz, etc. as an impurity, as for the content of these impurities, it is desirable that they are the point that increase of a coefficient of

thermal expansion can be prevented, and below 2 mass %.

[0042] The cordierite-ized raw material used for this invention needs to blend source components of an alumina (aluminum 2O3), such as source components of a magnesia (MgO), such as talc, an aluminum oxide, and an aluminum hydroxide, etc. in addition to the source component of a silica (SiO2) mentioned above, and a kaolin in order to blend each component so that it may become the theoretical presentation of a cordierite crystal.

[0043] What contains both any one sort or these of an aluminum oxide or an aluminum hydroxide in that there are few impurities as a source component of an alumina (aluminum 2O3) is desirable, and what contains an aluminum hydroxide especially is desirable.

[0044] Moreover, in the case of an aluminum hydroxide, 1-10 micrometers is desirable, and when it is an aluminum oxide, 4-8 micrometers is desirable [the particle size of the source raw material of an alumina (aluminum 2O3) is the point which can control to a precision pore size distribution by the particle size distribution of the source component of a silica (SiO2) mentioned above while being able to ** a coefficient of thermal expansion low, and / in the case of].

[0045] Moreover, as for the source raw material of an alumina (aluminum 2O3), it is desirable among a cordierite-ized raw material to do 15-45 mass % content of an aluminum hydroxide, and, as for an aluminum oxide, it is desirable to do 0-20 mass % content of.

[0046] As a source component of a magnesia (MgO), for example, talc, a magnesite, etc. can be mentioned and talc is desirable especially. As for talc, it is desirable to do 37in cordierite-ized raw material -40 mass % content of, the particle size of talc has desirable 5-40 micrometers from the point which makes a coefficient of thermal expansion low, and its 10-30 micrometers are more desirable.

[0047] Moreover, source components of a magnesia (MgO), such as talc used for this invention, may contain Fe2O3, CaO, Na2O, K2O, etc. as an impurity.

[0048] However, as for the content of Fe 2O3, it is desirable among the source component of a magnesia (MgO) to consider as 0.1 to 2.5 mass %. High porosity can be obtained while being able to ** a coefficient of thermal expansion low, if it is the content of this range.

[0049] Moreover, as for the content of CaO, Na2O, and K2O, it is desirable to carry out from the point of making a coefficient of thermal expansion low, to below 0.35 mass % in these sum totals among the source component of a magnesia (MgO).

[0050] It is desirable by increasing porosity further by the manufacture approach of this invention to make a cordierite-ized raw material contain the ostomy agent for forming pore etc. as an additive in that can raise collection efficiency and pressure loss can be reduced.

[0051] As an ostomy agent, although foaming resin, such as an acrylic microcapsule, graphite, wheat flour, starch, phenol resin, a polymethyl methacrylate, polyethylene, or polyethylene terephthalate can be mentioned for example, the foaming resin [finishing / foaming] of an acrylic microcapsule etc. is desirable especially.

[0052] Since the foaming resin [finishing / foaming] of an acrylic microcapsule etc. can obtain the little honeycomb filter of high porosity from it being hollow and generation of heat of the ostomy material in a baking process can be suppressed, even when adding ostomy material and considering as the honeycomb filter of high porosity, there is little generation of heat at a baking process, and generating of thermal stress can be reduced.

[0053] But since reinforcement will fall and it will become easy to be damaged in the cases, such as canning, while the porosity of the honeycomb filter obtained becomes very large if foaming resin is added so much, it is desirable to carry out 1.0-4.0 weight section content to the cordierite-ized raw material 100 weight section, and it is more desirable to carry out 1.5-3.0 weight section content.

[0054] The dispersant for being able to make other additives contain, for example, promoting the distribution to a binder and a medium if needed, etc. may be made to contain in this invention.

[0055] Moreover, as a binder, the hydroxypropyl methylcellulose, methyl cellulose, hydroxyethyl cellulose, carboxyl methyl cellulose, polyvinyl alcohol, etc. can be mentioned, and ethylene glycol, a dextrin, fatty-acid soap, polyalcohol, etc. can be mentioned as a dispersant, for example. in addition, each additive described above is independent one sort according to the purpose -- or two or more sorts can be combined and it can use.

[0056] In this invention, a honeycomb filter can be manufactured by the production process which

especially a limit does not have except controlling the content and particle size of a specific component in a cordierite-ized raw material in the specific range, for example, is shown below.

[0057] First, to the cordierite-ized raw material 100 weight section mentioned above, it kneads and plasticity takes after supplying a binder 3 - 5 weight sections, the ostomy agent 2 - 40 weight sections, a dispersant 0.5 - 2 weight sections, and water 10 - 40 weight sections.

[0058] Subsequently, as for shaping of a plasticity raw material, it is desirable to carry out by the extrusion-molding method at the point which can perform an extrusion-molding method, an injection-molding method, a press-forming method, and a ceramic raw material by the approach of forming the through tube after shaping in the shape of a cylinder etc., is made to carry out orientation of the cordierite crystal while continuous molding is easy especially, and is made to low-fever expansibility.

[0059] Subsequently, hot air drying, microwave desiccation, dielectric drying, reduced pressure drying, a vacuum drying, freeze drying, etc. can perform desiccation of a generation form, and it is desirable quick and to perform the whole at the desiccation process which is the point which can be dried to homogeneity and combined hot air drying, microwave desiccation, or dielectric drying especially.

[0060] Although baking of a desiccation Plastic solid is finally based also on the magnitude of a desiccation Plastic solid, it is usually 1410-1440 degrees C in temperature, and calcinating for 3 to 7 hours is desirable. Moreover, a desiccation process and a baking process may be performed continuously.

[0061]

[Example] Hereafter, although an example explains this invention concretely, this invention is not limited to these examples.

[0062] 1. The approach shown below about the honeycomb filter obtained in the example and the example of a comparison which carry out the evaluation approach after-mentioned estimated.

[0063] (1) Pore distribution and an average aperture were measured by the mercury pressure close type porosimeter by pore distribution and the average aperture microphone ROMERI tex company of pore.

[0064] (2) True specific gravity of porosity cordierite was carried out in 2.52g/cc, and porosity was calculated from total pore volume.

[0065] (3) The honeycomb filter obtained in each example and the example of a comparison was made to carry out fixed time amount (2 minutes) passage of the exhaust gas made to generate soot with a collection efficiency soot generator, uptake of the soot contained in after [filtering] exhaust gas was carried out through the filter paper, and the weight (W1) of soot was measured. Moreover, uptake of the exhaust gas made to generate the same time amount and soot was carried out through the filter paper, without passing a filter, and the weight (W2) of soot was measured. Subsequently, it substituted for the formula (1) showing each obtained weight (W1) (W2) below, and collection efficiency was searched for.

[0066]

[Equation 1] $(W2-W1) / (W2) \times 100 \text{ -- (1)}$

[0067] (4) The pressure welding of the bore phi130mm ring is carried out, the soot which made it generate with a soot generator was flowed within the limits of phi130mm of a honeycomb filter through this ring, and the both-ends side of the honeycomb filter obtained in soot uptake pressure-loss ****, each example, and the example of a comparison was made to carry out uptake of the 10g soot. Subsequently, after the honeycomb filter had carried out uptake of the soot, the differential pressure before and behind a sink and a filter was measured for the air of 2.27Nm³/min, and the pressure loss in the condition of having carried out uptake of the soot was evaluated.

[0068] 2. Mean Particle Diameter Shown in Example and Example Example of Comparison 1 Table 1, and Talc of Particle Size Distribution (Mean Particle Diameter: 20 Micrometers) Powder with a particle size of 75 micrometers or more: 4 mass %, fused silica B (mean particle diameter: 35 micrometers) Powder with a particle size of 75 micrometers or more : as shown in Table 2, 0.5 mass % and an aluminum hydroxide (mean particle diameter: 2 micrometers, powder:0 mass [beyond particle-size 75micrometer] %) It mixed at a rate of talc 37 mass %, fused silica B19 mass %, and aluminum-hydroxide 44 mass %, and the cordierite-ized raw material was adjusted.

[0069] Subsequently, as shown in Table 2, to this cordierite-sized raw material 100 weight section, the graphite 20 weight section, the polyethylene terephthalate 7 weight section, the polymethyl-methacrylate 7 weight section, the hydroxypropyl-methylcellulose 4 weight section, the lauric-acid potash soap 0.5 weight section, and the water 30 weight section were supplied and kneaded, and it considered as plasticity, and the cylinder-like plastic matter was fabricated with the vacuum kneading machine, and this reversible raw material was fed into the extrusion-molding machine, and was fabricated in the shape of a honeycomb.

[0070] Subsequently, the bone dry of the acquired Plastic solid was carried out by hot air drying after dielectric drying, and the both-ends side was cut in the predetermined dimension.

[0071] Subsequently, the through tube ***** (ed) alternately the through tube in the desiccation object of the shape of this honeycomb in respect of the both ends which carry out opening by the slurry which consists of a cordierite-sized raw material of the same presentation.

[0072] Finally, it calcinated and 1420 degrees C of honeycomb filters of size: $\phi 144 \text{ mm} \times L152 \text{ mm}$, septum thickness: 300 micrometer, and number of cels: 300 cel / inch² were obtained for 4 hours.

[0073] In example 2 example 1, it replaced with fused silica B (mean particle diameter: 35 micrometers, powder: 0.5 mass [beyond particle-size 75 micrometer] %), and the honeycomb filter was obtained like the example 1 except having mixed Quartz B (mean particle diameter: 19 micrometers, powder: 0.3 mass [beyond particle-size 75 micrometer] %).

[0074] In example of comparison 1 example 1, it replaced with fused silica B (mean particle diameter: 35 micrometers, powder: 0.5 mass [beyond particle-size 75 micrometer] %), and the honeycomb filter was obtained like the example 1 except having mixed fused silica A (mean particle diameter: 40 micrometers, powder: 6 mass [beyond particle-size 75 micrometer] %).

[0075] Mean particle diameter shown in Table 1 in example 3 example 1, and talc of particle size distribution (mean particle diameter: 20 micrometers) Powder with a particle size of 75 micrometers or more: 4 mass %, a kaolin (mean particle diameter: 10 micrometers) Powder with a particle size of 75 micrometers or more: 2 mass %, Quartz D (mean particle diameter: 5 micrometers) Powder with a particle size of 75 micrometers or more: 0.1 mass %, an aluminum oxide (mean particle diameter: 6 micrometers) Powder with a particle size of 75 micrometers or more: 0.2 mass % aluminum hydroxide (mean particle diameter: 2 micrometers) As shown in Table 2, 0 mass % Powder with a particle size of 75 micrometers or more : Talc 40 mass %, It mixed at a rate of kaolin 1 mass %, quartz D 21 mass %, aluminum oxide 19 mass %, and aluminum-hydroxide 19 mass %, and the cordierite-sized raw material was adjusted, The honeycomb filter was obtained like the example 1 as an ostomy agent to the cordierite-sized raw material 100 weight section obtained by the list except having added the graphite 20 weight section, the polyethylene terephthalate 10 weight section, and the polymethyl-methacrylate 10 weight section.

[0076] Mean particle diameter shown in Table 1 in example 4 example 1, and talc of particle size distribution (mean particle diameter: 20 micrometers) Powder with a particle size of 75 micrometers or more: 4 mass %, a kaolin (mean particle diameter: 10 micrometers) Powder with a particle size of 75 micrometers or more: 2 mass %, Quartz B (mean particle diameter: 19 micrometers) Powder with a particle size of 75 micrometers or more: 0.3 mass %, an aluminum oxide (mean particle diameter: 6 micrometers) Powder with a particle size of 75 micrometers or more: 0.2 mass % aluminum hydroxide (mean particle diameter: 2 micrometers) As shown in Table 2, 0 mass % Powder with a particle size of 75 micrometers or more : Talc 40 mass %, It mixed at a rate of kaolin 3 mass %, quartz B 20 mass %, aluminum oxide 18 mass %, and aluminum-hydroxide 19 mass %, and the cordierite-sized raw material was adjusted, The honeycomb filter was obtained like the example 1 as an ostomy agent to the cordierite-sized raw material 100 weight section obtained by the list except having added the graphite 20 weight section, the polyethylene terephthalate 9 weight section, and the polymethyl-methacrylate 9 weight section.

[0077] The quartz B shown in Table 1 in example 5 example 4 as shown in Table 2 (mean particle diameter: 19 micrometers) Powder with a particle size of 75 micrometers or more : It replaced with 0.3 mass % and Quartz D (mean particle diameter: 5 micrometers, powder: 0.1 mass [beyond particle-size 75 micrometer] %) was mixed, The honeycomb filter was obtained like the example 4 as an ostomy agent to the cordierite-sized raw material 100 weight section obtained by the list except having added the graphite 25 weight section, the polyethylene terephthalate 5 weight section, and the

polymethyl-methacrylate 10 weight section.

[0078] The quartz B shown in Table 1 in example 6 example 4 as shown in Table 2 (mean particle diameter: 19 micrometers) Powder with a particle size of 75 micrometers or more : It replaced with 0.3 mass % and Quartz E (mean particle diameter: 10 micrometers, powder:0.1 mass [beyond particle-size 75micrometer] %) was mixed, The honeycomb filter was obtained like the example 4 as an ostomy agent to the cordierite-ized raw material 100 weight section obtained by the list except having added the graphite 20 weight section and the polyethylene terephthalate 4 weight section.

[0079] The quartz B shown in Table 1 in example 7 example 4 as shown in Table 2 (mean particle diameter: 19 micrometers) Powder with a particle size of 75 micrometers or more : It replaced with 0.3 mass % and fused silica B (mean particle diameter: 35 micrometers, powder:0.5 mass [beyond particle-size 75micrometer] %) was mixed, The honeycomb filter was obtained like the example 4 as an ostomy agent to the cordierite-ized raw material 100 weight section obtained by the list except having added the graphite 20 weight section, the polyethylene terephthalate 3 weight section, and the polymethyl-methacrylate 9 weight section.

[0080] The quartz B shown in Table 1 in example 8 example 4 as shown in Table 2 (mean particle diameter: 19 micrometers) Powder with a particle size of 75 micrometers or more : It replaced with 0.3 mass % and fused silica C (mean particle diameter: 16 micrometers, powder:1 mass [beyond particle-size 75micrometer] %) was mixed, The honeycomb filter was obtained like the example 4 as an ostomy agent to the cordierite-ized raw material 100 weight section obtained by the list except having added the graphite 10 weight section and the polymethyl-methacrylate 17 weight section.

[0081] The quartz B shown in Table 1 in example of comparison 2 example 4 as shown in Table 2 (mean particle diameter: 19 micrometers) Powder with a particle size of 75 micrometers or more : It replaced with 0.3 mass % and Quartz A (mean particle diameter: 20 micrometers, powder:8 mass [beyond particle-size 75micrometer] %) was mixed, The honeycomb filter was obtained like the example 4 as an ostomy agent to the cordierite-ized raw material 100 weight section obtained by the list except having added the graphite 20 weight section, the polyethylene terephthalate 7 weight section, and the polymethyl-methacrylate 9 weight section.

[0082] The quartz B shown in Table 1 in example of comparison 3 example 4 as shown in Table 2 (mean particle diameter: 19 micrometers) Powder with a particle size of 75 micrometers or more : It replaced with 0.3 mass % and Quartz C (mean particle diameter: 5 micrometers, powder:3 mass [beyond particle-size 75micrometer] %) was mixed, The honeycomb filter was obtained like the example 4 as an ostomy agent to the cordierite-ized raw material 100 weight section obtained by the list except having added the graphite 20 weight section, the polyethylene terephthalate 10 weight section, and the polymethyl-methacrylate 10 weight section.

[0083] The quartz B shown in Table 1 in example of comparison 4 example 4 as shown in Table 2 (mean particle diameter: 19 micrometers) Powder with a particle size of 75 micrometers or more : It replaced with 0.3 mass % and fused silica D (mean particle diameter: 70 micrometers, powder:39 mass [beyond particle-size 75micrometer] %) was mixed, The honeycomb filter was obtained like the example 4 as an ostomy agent to the cordierite-ized raw material 100 weight section obtained by the list except having added the graphite 20 weight section, the polyethylene terephthalate 6 weight section, and the polymethyl-methacrylate 7 weight section.

[0084] As shown in Table 2, in example 9 example 4 Talc 40 mass %, It mixed at a rate of kaolin 5 mass %, quartz B19 mass %, aluminum oxide 17 mass %, and aluminum-hydroxide 19 mass %, and the cordierite-ized raw material was adjusted, The honeycomb filter was obtained like the example 4 as an ostomy agent to the cordierite-ized raw material 100 weight section obtained by the list except having added the graphite 20 weight section, the polyethylene terephthalate 7 weight section, and the polymethyl-methacrylate 7 weight section.

[0085] As shown in Table 2, in example 10 example 4 Talc 40 mass %, It mixed at a rate of kaolin 10 mass %, quartz B17 mass %, aluminum oxide 16 mass %, and aluminum-hydroxide 17 mass %, and the cordierite-ized raw material was adjusted, The honeycomb filter was obtained like the example 4 as an ostomy agent to the cordierite-ized raw material 100 weight section obtained by the list except having added the graphite 10 weight section, the polyethylene terephthalate 8 weight section, and the polymethyl-methacrylate 15 weight section.

[0086] As shown in Table 2, in example of comparison 5 example 4 Talc 40 mass %, It mixed at a

rate of kaolin 15 mass %, quartz B14 mass %, aluminum oxide 15 mass %, and aluminum-hydroxide 16 mass %, and the cordierite-ized raw material was adjusted, The honeycomb filter was obtained like the example 4 as an ostomy agent to the cordierite-ized raw material 100 weight section obtained by the list except having added the graphite 20 weight section, the polyethylene terephthalate 4 weight section, and the polymethyl-methacrylate 9 weight section.

[0087] As shown in Table 2, in example of comparison 6 example 4 Talc 40 mass %, It mixed at a rate of kaolin 19 mass %, quartz B12 mass %, aluminum oxide 14 mass %, and aluminum-hydroxide 15 mass %, and the cordierite-ized raw material was adjusted, The honeycomb filter was obtained like the example 4 as an ostomy agent to the cordierite-ized raw material 100 weight section obtained by the list except having added the graphite 20 weight section, the polyethylene terephthalate 4 weight section, and the polymethyl-methacrylate 7 weight section.

[0088] In example 11 example 10, as shown in Table 2, the honeycomb filter was obtained like the example 10 as an ostomy agent in the cordierite-ized raw material except having carried out the 2.4 weight sections injection of the acrylic microcapsule (trade name: F-50E, Matsumoto Yushi-Seiyaku, Inc. make) which is foaming resin to the cordierite-ized raw material 100 weight section, without adding graphite, polyethylene terephthalate, and a polymethyl methacrylate.

[0089] As shown in Table 2, in example 12 example 10 Talc 40 mass %, It mixed at a rate of kaolin 0 mass %, quartz D21 mass %, aluminum oxide 16 mass %, and aluminum-hydroxide 23 mass %, and the cordierite-ized raw material was adjusted, As opposed to the cordierite-ized raw material 100 weight section obtained by the list as an ostomy agent The honeycomb filter was obtained like the example 10 except having added the graphite 10 weight section, the polyethylene terephthalate 5 weight section, the polymethyl-methacrylate 5 weight section, and the acrylic microcapsule 1.8 weight section that is foaming resin.

[0090] As shown in Table 2, in example 13 example 10 Talc 40 mass %, It mixed at a rate of kaolin 5 mass %, quartz B19 mass %, aluminum oxide 17 mass %, and aluminum-hydroxide 19 mass %, and the cordierite-ized raw material was adjusted, And the honeycomb filter was obtained like the example 10 to the obtained cordierite-ized raw material 100 weight section except having added the graphite 20 weight section and the acrylic microcapsule 2.8 weight section which is foaming resin as an ostomy agent.

[0091] 3. The volume of the pore to which source components of a silica other than an evaluation kaolin and talc exceed 50 micrometers in the examples 1-13 which have the particle size distribution below powder 1.0 mass % with a particle size of 75 micrometers or more could obtain the honeycomb filter currently controlled by 10% or less of the whole pore volume, and was able to attain 85% or more and high collection efficiency in this honeycomb filter. The volume of the pore to which source components of a silica other than a kaolin and talc exceed 50 micrometers especially in the examples 3 and 5 which have the particle size distribution which contains powder with a particle size of 75 micrometers or more below by 0.1 mass % could obtain the honeycomb filter currently controlled by 2% or less of the whole pore volume, and was able to attain 94% or more and very high collection efficiency in this honeycomb filter.

[0092] The honeycomb filter with which the volume of the pore to which the particle size distribution of source components of a silica other than a kaolin and talc exceeds 50 micrometers on the other hand in the examples 1-4 of a comparison which contain powder with a particle size of 75 micrometers or more by excess of 1.0 mass % exceeds 10% of the whole pore volume is obtained, and it has become 75% or less of low collection efficiency in this honeycomb filter.

[0093] Moreover, in the examples 1-13 whose content of a kaolin is below 10 mass %, the pore volume of less than 10 micrometers was able to obtain the honeycomb filter currently controlled by 15% or less of the whole pore volume. When a catalyst is attached to this filter, the blinding of the pore by the catalyst is controlled and the pressure loss at the time of soot uptake is presumed to be a small thing.

[0094] On the other hand, in the examples 5 and 6 of a comparison in which the content of a kaolin exceeds 10 mass %, the honeycomb filter with which the pore volume of less than 10 micrometers exceeds 15% of the whole pore volume was obtained. In this honeycomb filter, when a catalyst is attached, pressure loss is presumed to be a large thing by the blinding of the pore by the catalyst.

[0095] In the examples 11-13 which carried out 1.8-2.8 weight section addition of the foaming agent,

the honeycomb filter whose porosity is 68 - 75% could be obtained to the cordierite-ized raw material 100 weight section, 91% or more and high collection efficiency could be attained in this honeycomb filter, and, moreover, the pressure loss in below 8.5 (KPa) and a soot uptake condition had the small uptake pressure loss.

[0096] In addition, in the example 12, although the honeycomb filter of 80% of porosity was obtained when the addition of foaming resin was changed into the 3.2 weight sections and the honeycomb filter was manufactured, it was not necessarily enough in respect of structure reinforcement.

[0097]

[Table 1]

コーディライト化原料成分	平均粒径 (μm)	粒径75 μm 以上の 粉末含有率(質量%)
タルク	20	4
カオリン	10	2
石英A	20	8
石英B	19	0.3
石英C	5	3
石英D	5	0.1
石英E	10	0.1
熔融シリカA	40	6
熔融シリカB	35	0.5
熔融シリカC	16	1
熔融シリカD	70	39
酸化アルミニウム	6	0.2
水酸化アルミニウム	2	0

[0098]

[Table 2]

No.	コーデイエライト化原料				造孔剤			
	タルク (質量%)	カオリン (質量%)	シリカ 源成分		酸化アルミニウム (質量%)	水酸化アルミニウム (質量%)	グラファイト (質量部)	PET *1 (質量部)
			成分	含有率(質量%)				
実施例1	37	0	熔融シリカB	19	0	44	20	7
実施例2	37	0	石英B	19	0	44	20	7
実施例3	40	1	石英D	21	19	19	20	10
実施例4	40	3	石英B	20	18	19	20	9
実施例5	40	3	石英D	20	18	19	25	5
実施例6	40	3	石英E	20	18	19	20	4
実施例7	40	3	熔融シリカB	20	18	19	20	3
実施例8	40	3	熔融シリカC	20	18	19	10	0
実施例9	40	5	石英B	19	17	19	20	7
実施例10	40	10	石英B	17	16	17	10	8
実施例11	40	10	石英B	17	16	17	0	0
実施例12	40	0	石英D	21	16	23	10	5
実施例13	40	5	石英B	19	17	19	20	0
比較例1	37	0	熔融シリカA	19	0	44	20	7
比較例2	40	3	石英A	20	18	19	20	7
比較例3	40	3	石英C	20	18	19	20	10
比較例4	40	3	熔融シリカD	20	18	19	20	6
比較例5	40	15	石英B	14	15	16	20	4
比較例6	40	18	石英B	12	14	15	20	4

*1 PET:ポリエチレンテレフタレート
 *2 PMM:ポリメタクリル酸メチル
 *3 発泡樹脂:アクリル系マイクロバブル

[0099]
 [Table 3]

No.	氮孔率 (%)	細孔分布(%)			平均細孔徑 (μm)	熱膨張係數 ($\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)	捕集圧損 (KPa)	捕集効率 (%)
		$\sim 10\mu\text{m}$	10 $\sim 50\mu\text{m}$	50 $\mu\text{m}\sim$				
実施例1	60	2	89	9	26	0.6	9.4	86
実施例2	62	2	91	7	22	0.7	8.9	88
実施例3	65	5	93	2	17	0.6	8.7	94
実施例4	63	5	88	7	21	0.7	9.0	87
実施例5	65	10	88	2	16	0.6	8.5	95
実施例6	54	7	90	3	19	0.6	10.4	93
実施例7	58	7	85	8	23	0.6	9.9	87
実施例8	55	13	77	10	20	0.5	10.2	85
実施例9	61	8	86	6	20	0.7	9.1	89
実施例10	59	15	80	5	19	0.7	9.2	90
実施例11	68	15	75	10	21	0.9	8.5	91
実施例12	72	12	82	6	18	0.9	7.8	98
実施例13	75	8	82	10	25	1.0	7.4	96
比較例1	60	2	83	15	28	0.6	9.4	71
比較例2	62	4	79	17	22	0.7	9.1	68
比較例3	65	11	77	12	17	0.6	8.7	75
比較例4	57	5	57	38	33	0.7	10.1	48
比較例5	58	19	75	6	19	0.7	9.7	90
比較例6	56	24	70	7	17	0.7	10.2	88

[0100]

[Effect of the Invention] As explained above, according to the porosity honeycomb filter and its manufacture approach of this invention, collection efficiency, such as a putty curate, can be high, and increase of the pressure loss by the blinding of pore can be prevented, and the porosity honeycomb filter which can demonstrate these properties corresponding to the diesel power plant which adopted high-pressure fuel injection in recent years, a common rail, etc. especially, and its manufacture approach can be offered.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-219319

(P2002-219319A)

(43) 公開日 平成14年8月6日(2002.8.6)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード*(参考)
B 0 1 D 39/20		B 0 1 D 39/20	D 3 G 0 9 0
C 0 4 B 35/195		C 0 4 B 38/00	3 0 3 Z 4 D 0 1 9
38/00	3 0 3		3 0 4 Z 4 G 0 1 9
	3 0 4	38/06	B 4 G 0 3 0
38/06		F 0 1 N 3/02	3 0 1 D
審査請求 未請求 請求項の数13 O L (全 12 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号	特願2001-190404(P2001-190404)	(71) 出願人	000004064 日本碍子株式会社 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号
(22) 出願日	平成13年6月22日(2001.6.22)	(72) 発明者	野口 康 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 日 本碍子株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願2000-357305(P2000-357305)	(72) 発明者	西 英明 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 日 本碍子株式会社内
(32) 優先日	平成12年11月24日(2000.11.24)	(74) 代理人	100088616 弁理士 渡邊 一平
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 多孔質ハニカムフィルター及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 微粒子（パティキュレート）等の捕集効率が高く、かつ細孔の目詰まりによる圧力損失の増大を防止することができ、特に、近年の高圧燃料噴射、コモンレール等を採用したディーゼルエンジンに対応してこれらの特性を発揮することができる多孔質ハニカムフィルター及びその製造方法を提供する。

【解決手段】 細孔分布を制御したコーディライトを主結晶相とする材料からなる多孔質ハニカムフィルターである。細孔分布を、細孔径10μm未満の細孔容積：全細孔容積の15%以下、細孔径10～50μmの細孔容積：全細孔容積の75%以上、細孔径50μmを超える細孔容積：全細孔容積の10%以下、とする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 細孔分布を制御したコーディライトを主結晶相とする材料からなる多孔質ハニカムフィルターであって、

前記細孔分布が、細孔径10 μ m未満の細孔容積：全細孔容積の15%以下、細孔径10 \sim 50 μ mの細孔容積：全細孔容積の75%以上、細孔径50 μ mを超える細孔容積：全細孔容積の1.0%以下、であることを特徴とする多孔質ハニカムフィルター。

【請求項2】 ハニカムフィルターの気孔率が、50 \sim 75%である請求項1に記載の多孔質ハニカムフィルター。

【請求項3】 ハニカムフィルターの気孔率が、65 \sim 75%である請求項2に記載の多孔質ハニカムフィルター。

【請求項4】 ハニカムフィルターの40 \sim 800 $^{\circ}$ Cにおける熱膨張係数が、 $1.0 \times 10^{-6}/^{\circ}$ C以下である請求項1 \sim 3のいずれか一項に記載の多孔質ハニカムフィルター。

【請求項5】 コーディエライト化原料を主原料とするセラミックス原料を用いる多孔質ハニカムフィルターの製造方法であって、

前記コーディエライト化原料が、カオリンを、0 \sim 10質量%以下で含有し、かつカオリン及びタルク以外のシリカ(SiO₂)源成分を、粒径75 μ m以上の粉末が1質量%以下で含有する粒径分布としたことを特徴とする多孔質ハニカムフィルターの製造方法。

【請求項6】 前記コーディエライト化原料が、前記カオリンを、1 \sim 10質量%で含有する請求項5に記載の多孔質ハニカムフィルターの製造方法。

【請求項7】 前記カオリン及び前記タルク以外のシリカ(SiO₂)源成分が、石英、又は熔融シリカの少なくとも一種を含有するものである請求項5又は6に記載の多孔質ハニカムフィルターの製造方法。

【請求項8】 前記コーディエライト化原料が、アルミナ(Al₂O₃)源成分として、酸化アルミニウム、又は水酸化アルミニウムの少なくとも一種を含有する請求項5 \sim 7のいずれか一項に記載の多孔質ハニカムフィルターの製造方法。

【請求項9】 前記アルミナ(Al₂O₃)源成分として、粒径1 \sim 10 μ mの水酸化アルミニウムを15 \sim 45質量%含有する請求項8に記載の多孔質ハニカムフィルターの製造方法。

【請求項10】 前記アルミナ(Al₂O₃)源成分として、粒径4 \sim 8 μ mの酸化アルミニウムを0 \sim 20質量%含有する請求項8又は9に記載の多孔質ハニカムフィルターの製造方法。

【請求項11】 前記コーディエライト化原料が、マグネシア(MgO)源成分として、タルクを37 \sim 40質量%含有する請求項5 \sim 10のいずれか一項に記載の多

孔質ハニカムフィルターの製造方法。

【請求項12】 前記タルクの粒径が、5 \sim 40 μ mである請求項11に記載の多孔質ハニカムフィルターの製造方法。

【請求項13】 該セラミックス原料が、該コーディエライト化原料100重量部に対して、発泡樹脂を1 \sim 4重量部含有する請求項5 \sim 12のいずれか一項に記載の多孔質ハニカムフィルターの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、多孔質ハニカムフィルター及びその製造方法に関する。さらに詳しくは、微粒子(バディキュレート)等の捕集効率が高く、かつ細孔の目詰まりによる圧力損失の増大を防止することができ、特に、近年の高圧燃料噴射、コモンレール等を採用したディーゼルエンジンに対応してこれらの特性を発揮することができる多孔質ハニカムフィルター及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、排ガス中の微粒子を除去する装置として、排ガス流入側端面と排ガス排出側端面に開口する複数の貫通孔を、両端面で互い違いに目封じした構造を有し、排ガス流入側端面から流入した排ガスを、強制的に各貫通孔間の隔壁(複数の細孔を有する)を通過させ、排ガス中の微粒子を捕集、除去する多孔質ハニカムフィルターが用いられている。

【0003】 この多孔質ハニカムフィルターでは、排ガス中の微粒子の粒径との関係で、各貫通孔間の隔壁に形成される細孔の孔径をどの程度とするかにより捕集効率、圧力損失等の性能が異なってくる為、細孔分布を制御することが要求されている。

【0004】 従来、多孔質ハニカムフィルターとしては、耐熱性に優れるコーディエライト製又は炭化ケイ素製のものが多く用いられており、細孔径の制御が容易である炭化ケイ素製の多孔質ハニカムフィルターについては、細孔径の平均値が1 \sim 15 μ mで、細孔分布が標準偏差(SD)0.20以下と極めて狭い範囲で細孔径を制御したものが開示されている(特開平5-23512号公報)。

【0005】 他方、細孔の孔径を制御したコーディエライト製のハニカムフィルターとしては、カオリンと酸化アルミニウムをコーディエライト化原料に含有させないことにより気孔率を向上させるとともに、粒径を特定範囲で制御した水酸化アルミニウム(粒径が0.5 \sim 3 μ mの粉末と粒径が5 \sim 15 μ mの粉末とが水酸化アルミニウム全体の50 \sim 100%を占める)と、熔融シリカ(平均粒径が30 \sim 100 μ m)と、タルクからなるコーディエライト化原料に、所定の有機発泡剤又は可燃性物質を添加した原料を用いる製造方法により得られた、平均孔径が25 \sim 40 μ mのハニカムフィルターが開示

されている（特開平9-77573号公報）。

【0006】 しかし、このハニカムフィルターでは、細孔径を主に水酸化アルミニウムと、有機発泡剤又は可燃性物質により制御する為、平均細孔径は制御できても細孔分布を所望の狭い範囲とすることは不可能であった。また、水酸化アルミニウムを粗粒化する為、熱膨張係数が増大するという問題も有していた。

【0007】 これに対して、タルク、シリカ、アルミナ、カオリンの各成分を特定の粒径の粉末とし、特定の含有率で混合したコーディライト化原料に、造孔剤としてグラファイトを添加した原料を用いる製造方法により得られた、細孔分布が、それぞれ①細孔径2 μ m以下の細孔が全細孔中7容積%以下、②細孔径100 μ m以上の細孔が全細孔中10容積%以下、のハニカムフィルターが開示されている（特許第2578176号公報、特許第2726616号公報）。

【0008】 しかし、これらのハニカムフィルターでは、各成分毎に細孔径を制御する容易性が異なる点について特に考慮されていない為、細孔分布の下限又は上限を制御するのが限界であり、細孔分布を所望の狭い範囲とすることは不可能であった。

【0009】 これらに対して、タルク、シリカ、アルミナ、カオリンの各成分毎に細孔径を制御する容易性が異なる点に着目して、タルクとシリカの両成分について、粒径150 μ m以上の粉末を原料全体で3質量%以下とし、かつ粒径45 μ m以下の粉末を25質量%以下に調整したコーディライト化原料を用いる製造方法により得られた、細孔径10～50 μ mの細孔が全細孔中52.0～74.1容積%を占めるハニカムフィルターが提案されている（特公平7-38930号公報）。

【0010】 このハニカムフィルターは、細孔径を10～50 μ mの狭い範囲に制御することをコーディライト製のハニカムフィルターで初めて達成するものであり、前述した種々のコーディライト製ハニカムフィルターに比べ、捕集効率を向上することができるとともに、目詰まりの防止により圧力損失の増大を防止することができるものである。また、タルクの粒径を小さくすることで、熱膨張係数を小さくすることができるものである。

【0011】 しかし、近年、排ガス中の微粒子は、ディーゼルエンジンの改良（高圧燃料噴射、コモンレール等が採用されている。）により、排出量の低減化とともに微粒子が小径化、均一化している（微粒子の粒径は、殆ど、略1 μ mである。）ことから、細孔径を極めて高度に制御したハニカムフィルターが強く要望されている。

【0012】 これに対して、このハニカムフィルターでは、コーディライト化原料におけるカオリンが10 μ m以下の細孔の形成に深く関与することについて全く意図せずに製造されていたことから、細孔径10～50 μ

mの細孔を75.0容積%以上の高率で形成することができず、このような近年の要望に応じることができるものではなかった。

【0013】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、上述の問題に鑑みなされたもので、微粒子（バディキュレート）等の捕集効率が高く、かつ細孔の目詰まりによる圧力損失の増大を防止することができ、特に、近年の高圧燃料噴射、コモンレール等を採用したディーゼルエンジンに対応してこれらの特性を発揮することができる多孔質ハニカムフィルター及びその製造方法を提供することを目的とする。

【0014】

【課題を解決するための手段】 本発明者は、上述の課題を解決するべく鋭意研究した結果、コーディライト化原料のシリカ成分の粒径を制御するとともに、カオリンを低濃度化することにより、細孔径分布を所望の範囲で高度に制御できることを知見し、本発明を完成させた。

【0015】 即ち、本発明によれば、細孔分布を制御したコーディライトを主結晶相とする材料からなる多孔質ハニカムフィルターであって、細孔分布が、細孔径10 μ m未満の細孔容積：全細孔容積の15%以下、細孔径10～50 μ mの細孔容積：全細孔容積の75%以上、細孔径50 μ mを超える細孔容積：全細孔容積の10%以下であることを特徴とする多孔質ハニカムフィルターが提供される。

【0016】 本発明のハニカムフィルターにおいては、ハニカムフィルターの気孔率が、50～75%であることが好ましく、65～75%であることがより好ましく、68～75%であることが特に好ましい。また、ハニカムフィルターの40～800℃における熱膨張係数が、 $1.0 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 以下であることが好ましい。

【0017】 また、本発明によれば、コーディエライト化原料を主原料とするセラミックス原料を用いる多孔質ハニカムフィルターの製造方法であって、コーディエライト化原料が、カオリンを、10質量%以下で含有し、かつカオリン及びタルク以外のシリカ（ SiO_2 ）源成分を、粒径75 μ m以上の粉末が1質量%以下で含有する粒径分布としたことを特徴とする多孔質ハニカムフィルターの製造方法が提供される。

【0018】 本発明のハニカムフィルターの製造方法においては、特開平9-77573号公報に記載の製造方法と異なり、カオリンを、1～10質量%の割合で含有させることができる。

【0019】 また、カオリン及びタルク以外のシリカ（ SiO_2 ）源成分は、石英、又は溶融シリカの少なくとも一種を含有したものが好ましい。

【0020】 また、コーディエライト化原料は、アルミナ（ Al_2O_3 ）源成分として、酸化したアルミニウム；又は水酸化アルミニウムの少なくとも一種を含有したもの

が好ましい。この際、アルミナ (Al_2O_3) 源成分として、粒径 $1 \sim 10 \mu m$ の水酸化アルミニウムを $15 \sim 45$ 質量%含有するか、粒径 $4 \sim 8 \mu m$ の酸化アルミニウムを $0 \sim 20$ 質量%含有することが好ましい。

【0021】 また、コーディエライト化原料は、マグネシア (MgO) 源成分として、タルクを $37 \sim 40$ 質量%含有することが好ましく、この際、タルクの粒径は、 $5 \sim 40 \mu m$ であることが好ましい。また、セラミックス原料として、コーディエライト化原料 100 重量部に対して、発泡樹脂を $1 \sim 4$ 重量部含有させたものを

用いることも好ましい。

【0022】

【発明の実施の形態】 以下、本発明の実施の形態を、具体的に説明する。

1. 多孔質ハニカムフィルター

本発明の多孔質ハニカムフィルターは、細孔分布を特定の範囲に高度に制御したコーディエライトを主結晶とする多孔質ハニカムフィルターである。以下、具体的に説明する。

【0023】 本発明の多孔質ハニカムフィルターは、コーディエライトを主結晶とするものであるが、コーディエライトは、配向、無配向、 α 結晶質、 β 結晶質等のいずれでもよい。

【0024】 また、ムライト、ジルコン、チタン酸アルミニウム、クレーボンド炭化ケイ素、ジルコニア、スピネル、インディアライト、サフィリン、コランダム、チタニア等の他の結晶相を含有するものであってもよい。尚、これら結晶相は、1種単独又は2種以上を同時に含有するものであってもよい。

【0025】 本発明の多孔質ハニカムフィルターにおける細孔分布は、細孔径 $10 \mu m$ 未満の細孔容積が全細孔容積の 15% 以下、細孔径 $10 \sim 50 \mu m$ の細孔容積が全細孔容積の $75 \sim 100\%$ 、細孔径 $50 \mu m$ を超える細孔容積が全細孔容積の 10% 以下である。

【0026】 細孔径 $10 \sim 50 \mu m$ の細孔容積が全細孔容積の 75% 未満となつて、細孔径 $10 \mu m$ 未満の細孔容積が全細孔容積の 15% を超えると、細孔の目詰まりにより圧力損失の増大を生じてしまい、また、フィルターに触媒を付ける場合に、触媒による細孔の目詰まりによって圧力損失の増大を生じてしまう。一方、細孔径 $10 \sim 50 \mu m$ の細孔容積が全細孔容積の 75% 未満となつて、細孔径 $50 \mu m$ を超える細孔容積が全細孔容積の 10% を超えると、バティキュレートの捕集効率が低下してしまう。

【0027】 特に、近年のディーゼルエンジンの改良に伴いバティキュレートが径小化、均一化していることから、細孔径 $10 \sim 50 \mu m$ の細孔容積が全細孔容積の 75% 以上と高効率化しなければ、このようなディーゼルエンジンの改良に対応してバティキュレートの捕集効率を向上させることが困難になる。

【0028】 本発明のハニカムフィルターは、圧力損失の低減化及び捕集効率の向上という点から、気孔率が $50 \sim 75\%$ であることが好ましく、気孔率が $65 \sim 75\%$ であることがより好ましく、気孔率が $68 \sim 75\%$ であることが特に好ましい。また、高温使用時における耐熱衝撃性の向上という点から、 $40 \sim 800^\circ C$ における熱膨張係数が $1.0 \times 10^{-6} / ^\circ C$ 以下であることが好ましい。

【0029】 本発明のハニカムフィルターは、通常、排ガス流入側端面と排ガス排出側端面に開口する複数の貫通孔を、両端面で互い違いに目封じした構造を有するものであるが、ハニカムフィルターの形状について特に制限はなく、例えば、端面の形状が真円又は楕円の円柱、端面の形状が三角、四角等の多角形である角柱、これらの円柱、角柱の側面がくの字に湾曲した形状等いずれでもよい。また、貫通孔の形状についても特に制限はなく、例えば、断面形状が四角、八角等の多角形、真円、楕円等いずれでもよい。

【0030】 尚、本発明の多孔質ハニカムフィルターは、次ぎに述べる方法等で製造することができる。

【0031】 2. 多孔質ハニカムフィルターの製造方法

本発明の多孔質ハニカムフィルターの製造方法は、コーディエライト化原料を主原料とするセラミックス原料を用いる多孔質ハニカムフィルターを製造する方法であつて、コーディエライト化原料中の特定成分の含有率及び粒径を特定の範囲に制御するものである。以下、具体的に説明する。

【0032】 本発明に用いられるコーディエライト化原料は、カオリン及びタルク以外のシリカ (SiO_2) 源成分を、粒径 $75 \mu m$ 以上の粉末が 1 質量%以下、好ましくは 0.5 質量%以下の粒径分布としたものである。

【0033】 これにより、細孔径 $10 \sim 50 \mu m$ の狭い範囲の細孔を極めて高率で形成することができ、捕集効率が高く、かつ細孔の目詰まりによる圧力損失の増大のないハニカムフィルターを製造することができる。

【0034】 即ち、本発明は、コーディエライト化原料中のカオリン及びタルク以外のシリカ (SiO_2) 源成分が、他の成分と異なり、成分粒径に略対応した細孔径の細孔を形成することができると、及び細孔径 $10 \mu m$ 以下の細孔の形成に殆ど関与しないことに着目し、粒径 $75 \mu m$ 以上の粗粒粉末をカットすることにより、細孔径 $10 \sim 50 \mu m$ の狭い範囲の細孔を極めて高率で形成できることを見出したものである。

【0035】 カオリン及びタルク以外のシリカ (SiO_2) 源成分としては、石英、溶融シリカ、ムライト等を挙げることができるが、中でも、焼成時に高温まで安定して存在し、細孔径の制御が容易である点で、石英、溶融シリカの少なくとも一種を含有するものが好まし

い。

【0036】 このシリカ(SiO_2)源成分は、コーディエライト化原料中、15~20質量%含有させるのが好ましい。また、不純物として Na_2O 、 K_2O 等を含有してもよいが、これら不純物の含有率は、熱膨張係数の増大を防止することができる点で、シリカ(SiO_2)源成分中、合計で0.01質量%以下であることが好ましい。

【0037】 本発明で用いられるコーディエライト化原料は、更に、カオリンを10質量%以下の含有率とするものである。

【0038】 カオリンが10質量%を超えて含有すると、細孔径10 μm 未満の細孔の形成を抑制できない為、前述したカオリン及びタルク以外のシリカ(SiO_2)源成分の粒径を制御しても細孔径10~50 μm の細孔容積を全細孔容積の75%以上とすることが不可能となる。

【0039】 即ち、本発明は、前述したシリカ(SiO_2)源成分の粒度分布の制御に加え、コーディエライト化原料中のカオリンが、主に細孔径10 μm 未満の細孔の形成に関与していることに着目し、カオリンの含有率を10質量%以下の低率とすることにより、細孔径10 μm 未満の細孔の形成を殆ど抑制できることを見出したものである。

【0040】 尚、本発明は、細孔分布の制御という点からカオリンの含有率を抑制する為、特開平9-77573号公報に記載の製造方法と異なり、1~10質量%の範囲で含有させてもよい。

【0041】 また、カオリンは、不純物として雲母、石英等を含有してもよいが、これら不純物の含有率は、熱膨張係数の増大を防止することができる点で、2質量%以下であることが好ましい。

【0042】 本発明に用いられるコーディエライト化原料は、コーディエライト結晶の理論組成となるように各成分を配合する為、上述したシリカ(SiO_2)源成分及びカオリン以外に、例えば、タルク等のマグネシア(MgO)源成分、酸化アルミニウム、水酸化アルミニウム等のアルミナ(Al_2O_3)源成分等を配合する必要がある。

【0043】 アルミナ(Al_2O_3)源成分としては、不純物が少ないという点で酸化アルミニウム、又は水酸化アルミニウムのいずれか一種又はこれら両方を含有するものが好ましく、中でも水酸化アルミニウムを含有するものが好ましい。

【0044】 また、アルミナ(Al_2O_3)源原料の粒径は、熱膨張係数を低くすることができる点と、前述したシリカ(SiO_2)源成分の粒径分布による孔径分布の制御を精密に行うことができる点で、水酸化アルミニウムの場合は1~10 μm が好ましく、酸化アルミニウムの場合は4~8 μm が好ましい。

【0045】 また、アルミナ(Al_2O_3)源原料は、コーディエライト化原料中、水酸化アルミニウムは15~45質量%含有させることが好ましく、酸化アルミニウムは0~20質量%含有させることが好ましい。

【0046】 マグネシア(MgO)源成分としては、例えば、タルク、マグネサイト等を挙げることができ、中でも、タルクが好ましい。タルクは、コーディエライト化原料中37~40質量%含有させることが好ましく、タルクの粒径は、熱膨張係数を低くする点から5~40 μm が好ましく、10~30 μm がより好ましい。

【0047】 また、本発明に用いるタルク等のマグネシア(MgO)源成分は、不純物として Fe_2O_3 、 CaO 、 Na_2O 、 K_2O 等を含有してもよい。

【0048】 但し、 Fe_2O_3 の含有率は、マグネシア(MgO)源成分中、0.1~2.5質量%とするのが好ましい。この範囲の含有率であれば、熱膨張係数を低くすることができる点と、高い気孔率を得ることができる。

【0049】 また、 CaO 、 Na_2O 、 K_2O の含有率は、熱膨張係数を低くするという点から、マグネシア(MgO)源成分中、これら合計で0.35質量%以下とすることが好ましい。

【0050】 本発明の製造方法では、更に気孔率を増大させることにより、捕集効率を向上させ、かつ圧力損失を低減することができる点で、コーディエライト化原料に、添加剤として、気孔を形成する為の造孔剤等を含有させることが好ましい。

【0051】 造孔剤としては、例えば、アクリル系マイクロカプセル等の発泡樹脂、グラファイト、小麦粉、澱粉、フェノール樹脂、ポリメタクリル酸メチル、ポリエチレン、又はポリエチレンテレフタレート等を挙げることができるが、中でも、アクリル系マイクロカプセル等の発泡済みの発泡樹脂が好ましい。

【0052】 アクリル系マイクロカプセル等の発泡済みの発泡樹脂は、中空であることから少量で高気孔率のハニカムフィルターを得ることができ、焼成工程での造孔材の発熱を抑える事ができるため、造孔材を添加して高気孔率のハニカムフィルターとする場合でも、焼成工程での発熱が少なく、熱応力の発生を低減することができる。

【0053】 もっとも、発泡樹脂を多量に添加すると、得られるハニカムフィルターの気孔率が極めて大きくなる反面、強度が低下して、キャニング等の際に、損傷し易くなるので、コーディエライト化原料100重量部に対して、1.0~4.0重量部含有させることが好ましく、1.5~3.0重量部含有させることがより好ましい。

【0054】 本発明においては、必要に応じて、その他の添加剤を含有させることができ、例えば、バインダー、媒液への分散を促進するための分散剤等を含有させ

てもよい。

【0055】 また、バインダーとしては、例えば、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ポリビニルアルコール等を挙げることができ、分散剤としては、例えば、エチレングリコール、デキストリン、脂肪酸石鹸、ポリアルコール等を挙げることができる。なお、以上述べた各添加剤は、目的に応じて1種単独又は2種以上組み合わせて用いることができる。

【0056】 本発明においては、コーディエライト化原料中の特定成分の含有率及び粒径を特定の範囲に制御すること以外について特に制限はなく、例えば、以下に示す製造工程でハニカムフィルターを製造することができる。

【0057】 まず、上述したコーディエライト化原料100重量部に対して、バインダー3～5重量部、造孔剤2～40重量部、分散剤0.5～2重量部、水10～40重量部を投入後、混練し、可塑性とする。

【0058】 次いで、可塑性原料の成形は、押出し成形法、射出成形法、プレス成形法、セラミックス原料を円柱状に成形後貫通孔を形成する方法等で行うことができ、中でも、連続成形が容易であるとともに、コーディエライト結晶を配向させて低熱膨張性にできる点で押出し成形法で行うことが好ましい。

【0059】 次いで、生成形体の乾燥は、熱風乾燥、マイクロ波乾燥、誘電乾燥、減圧乾燥、真空乾燥、凍結乾燥等で行うことができ、中でも、全体を迅速かつ均一に乾燥することができる点で、熱風乾燥とマイクロ波乾燥又は誘電乾燥とを組み合わせた乾燥工程で行うことが好ましい。

【0060】 最後に、乾燥成形体の焼成は、乾燥成形体の大きさにもよるが、通常、1410～1440℃の温度で、3～7時間焼成することが好ましい。また、乾燥工程と焼成工程を連続して行ってもよい。

【0061】

【実施例】 以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

【0062】 1. 評価方法

後述する実施例及び比較例で得られたハニカムフィルターについて以下に示す方法で評価を行った。

【0063】 (1) 細孔分布、細孔の平均孔径

マイクロメリティックス社製の水銀圧入式ポロシメーターで細孔分布、平均孔径を測定した。

【0064】 (2) 気孔率

コーディエライトの真比重を2.52g/ccとし、全細孔容積から、気孔率を計算した。

【0065】 (3) 捕集効率

スートジェネレーターにより煤を発生させた排ガスを、

各実施例及び比較例で得られたハニカムフィルターに、一定時間(2分)通過させ、フィルター通過後排ガスに含まれる煤を濾紙で捕集し、煤の重量(W^1)を測定した。また、同じ時間、煤を発生させた排ガスを、フィルターを通過させずに濾紙で捕集し、煤の重量(W^2)を測定した。次いで、得られた各重量(W^1)(W^2)を以下に示す式(1)に代入して捕集効率を求めた。

【0066】

【数1】 $(W^2 - W^1) / (W^2) \times 100 \dots (1)$

10 【0067】 (4) スート捕集圧損

まず、各実施例及び比較例で得られたハニカムフィルターの両端面に、内径φ130mmのリングを圧接し、このリングを介して、スートジェネレーターで発生させたスートを、ハニカムフィルターのφ130mmの範囲内に流入し、10gのスートを捕集させた。次いで、ハニカムフィルターがスートを捕集した状態で、2.27N m^3/min の空気を流し、フィルター前後の圧力差を測定して、スートを捕集した状態での圧力損失を評価した。

【0068】 2. 実施例、及び比較例

実施例1

表1に示す平均粒径及び粒径分布のタルク(平均粒径:20 μm 、粒径75 μm 以上の粉末:4質量%)、溶融シリカB(平均粒径:35 μm 、粒径75 μm 以上の粉末:0.5質量%)、水酸化アルミニウム(平均粒径:2 μm 、粒径75 μm 以上の粉末:0質量%)を、表2に示すように、タルク37質量%、溶融シリカB19質量%、水酸化アルミニウム44質量%の割合で混合してコーディエライト化原料を調整した。

30 【0069】 次いで、表2に示すように、このコーディエライト化原料100重量部に対して、グラファイト20重量部、ポリエチレンテレフタレート7重量部、ポリメタクリル酸メチル7重量部、ヒドロキシプロピルメチルセルロース4重量部、ラウリン酸カリ石鹸0.5重量部、水30重量部を投入、混練して可塑性とし、この可塑性の原料を、真空土練機でシリンダー状の坏土を成形し、押出し成形機に投入してハニカム状に成形した。

40 【0070】 次いで、得られた成形体を、誘電乾燥の後、熱風乾燥で絶乾し、所定の寸法に両端面を切断した。

【0071】 次いで、このハニカム状の乾燥体における貫通孔を、同様の組成のコーディエライト化原料からなるスラリーで、貫通孔が開く両端面で互い違いに目封じした。

【0072】 最後に、1420℃、4時間、焼成して、サイズ:φ144mm×L152mm、隔壁厚さ:300 μm 、セル数:300セル/inch 2 のハニカムフィルターを得た。

【0073】 実施例2

実施例1において、溶融シリカB(平均粒径:35 μ

m、粒径75 μ m以上の粉末：0.5質量％）に代え、石英B（平均粒径：19 μ m、粒径75 μ m以上の粉末：0.3質量％）を混合したこと以外は、実施例1と同様にしてハニカムフィルターを得た。

【0074】比較例1

実施例1において、熔融シリカB（平均粒径：35 μ m、粒径75 μ m以上の粉末：0.5質量％）に代え、熔融シリカA（平均粒径：40 μ m、粒径75 μ m以上の粉末：6質量％）を混合したこと以外は、実施例1と同様にしてハニカムフィルターを得た。

【0075】実施例3

実施例1において、表1に示す平均粒径及び粒径分布のタルク（平均粒径：20 μ m、粒径75 μ m以上の粉末：4質量％）、カオリン（平均粒径：10 μ m、粒径75 μ m以上の粉末：2質量％）、石英D（平均粒径：5 μ m、粒径75 μ m以上の粉末：0.1質量％）、酸化アルミニウム（平均粒径：6 μ m、粒径75 μ m以上の粉末：0.2質量％）水酸化アルミニウム（平均粒径：2 μ m、粒径75 μ m以上の粉末：0質量％）を、表2に示すようにタルク40質量％、カオリン1質量％、石英D21質量％、酸化アルミニウム19質量％、水酸化アルミニウム19質量％の割合で混合してコーディエライト化原料を調整したこと、並びに得られたコーディエライト化原料100重量部に対して、造孔剤として、グラファイト20重量部、ポリエチレンテレフタレート10重量部、ポリメタクリル酸メチル10重量部を添加したこと以外は、実施例1と同様にしてハニカムフィルターを得た。

【0076】実施例4

実施例1において、表1に示す平均粒径及び粒径分布のタルク（平均粒径：20 μ m、粒径75 μ m以上の粉末：4質量％）、カオリン（平均粒径：10 μ m、粒径75 μ m以上の粉末：2質量％）、石英B（平均粒径：19 μ m、粒径75 μ m以上の粉末：0.3質量％）、酸化アルミニウム（平均粒径：6 μ m、粒径75 μ m以上の粉末：0.2質量％）水酸化アルミニウム（平均粒径：2 μ m、粒径75 μ m以上の粉末：0質量％）を、表2に示すようにタルク40質量％、カオリン3質量％、石英B20質量％、酸化アルミニウム18質量％、水酸化アルミニウム19質量％の割合で混合してコーディエライト化原料を調整したこと、並びに得られたコーディエライト化原料100重量部に対して、造孔剤として、グラファイト20重量部、ポリエチレンテレフタレート9重量部、ポリメタクリル酸メチル9重量部を添加したこと以外は、実施例1と同様にしてハニカムフィルターを得た。

【0077】実施例5

実施例4において、表2に示すように、表1に示す石英B（平均粒径：19 μ m、粒径75 μ m以上の粉末：0.3質量％）に代え、石英D（平均粒径：5 μ m、粒

径75 μ m以上の粉末：0.1質量％）を混合したと、並びに得られたコーディエライト化原料100重量部に対して、造孔剤として、グラファイト25重量部、ポリエチレンテレフタレート5重量部、ポリメタクリル酸メチル10重量部を添加したこと以外は、実施例4と同様にしてハニカムフィルターを得た。

【0078】実施例6

実施例4において、表2に示すように、表1に示す石英B（平均粒径：19 μ m、粒径75 μ m以上の粉末：0.3質量％）に代え、石英E（平均粒径：10 μ m、粒径75 μ m以上の粉末：0.1質量％）を混合したこと、並びに得られたコーディエライト化原料100重量部に対して、造孔剤として、グラファイト20重量部、ポリエチレンテレフタレート4重量部を添加したこと以外は、実施例4と同様にしてハニカムフィルターを得た。

【0079】実施例7

実施例4において、表2に示すように、表1に示す石英B（平均粒径：19 μ m、粒径75 μ m以上の粉末：0.3質量％）に代え、熔融シリカB（平均粒径：35 μ m、粒径75 μ m以上の粉末：0.5質量％）を混合したこと、並びに得られたコーディエライト化原料100重量部に対して、造孔剤として、グラファイト20重量部、ポリエチレンテレフタレート3重量部、ポリメタクリル酸メチル9重量部を添加したこと以外は、実施例4と同様にしてハニカムフィルターを得た。

【0080】実施例8

実施例4において、表2に示すように、表1に示す石英B（平均粒径：19 μ m、粒径75 μ m以上の粉末：0.3質量％）に代え、熔融シリカC（平均粒径：16 μ m、粒径75 μ m以上の粉末：1質量％）を混合したこと、並びに得られたコーディエライト化原料100重量部に対して、造孔剤として、グラファイト10重量部、ポリメタクリル酸メチル17重量部を添加したこと以外は、実施例4と同様にしてハニカムフィルターを得た。

【0081】比較例2

実施例4において、表2に示すように、表1に示す石英B（平均粒径：19 μ m、粒径75 μ m以上の粉末：0.3質量％）に代え、石英A（平均粒径：20 μ m、粒径75 μ m以上の粉末：8質量％）を混合したこと、並びに得られたコーディエライト化原料100重量部に対して、造孔剤として、グラファイト20重量部、ポリエチレンテレフタレート7重量部、ポリメタクリル酸メチル9重量部を添加したこと以外は、実施例4と同様にしてハニカムフィルターを得た。

【0082】比較例3

実施例4において、表2に示すように、表1に示す石英B（平均粒径：19 μ m、粒径75 μ m以上の粉末：0.3質量％）に代え、石英C（平均粒径：5 μ m、粒

径75 μ m以上の粉末：3質量％）を混合したこと、並びに得られたコーディエライト化原料100重量部に対して、造孔剤として、グラファイト20重量部、ポリエチレンテレフタレート10重量部、ポリメタクリル酸メチル10重量部を添加したこと以外は、実施例4と同様にしてハニカムフィルターを得た。

【0083】比較例4

実施例4において、表2に示すように、表1に示す石英B（平均粒径：19 μ m、粒径75 μ m以上の粉末：0.3質量％）に代え、熔融シリカD（平均粒径：70 μ m、粒径75 μ m以上の粉末：39質量％）を混合したこと、並びに得られたコーディエライト化原料100重量部に対して、造孔剤として、グラファイト20重量部、ポリエチレンテレフタレート6重量部、ポリメタクリル酸メチル7重量部を添加したこと以外は、実施例4と同様にしてハニカムフィルターを得た。

【0084】実施例9

実施例4において、表2に示すように、タルク40質量％、カオリン5質量％、石英B19質量％、酸化アルミニウム17質量％、水酸化アルミニウム19質量％の割合で混合してコーディエライト化原料を調整したこと、並びに得られたコーディエライト化原料100重量部に対して、造孔剤として、グラファイト20重量部、ポリエチレンテレフタレート7重量部、ポリメタクリル酸メチル7重量部を添加したこと以外は、実施例4と同様にしてハニカムフィルターを得た。

【0085】実施例10

実施例4において、表2に示すように、タルク40質量％、カオリン10質量％、石英B17質量％、酸化アルミニウム16質量％、水酸化アルミニウム17質量％の割合で混合してコーディエライト化原料を調整したこと、並びに得られたコーディエライト化原料100重量部に対して、造孔剤として、グラファイト10重量部、ポリエチレンテレフタレート8重量部、ポリメタクリル酸メチル15重量部を添加したこと以外は、実施例4と同様にしてハニカムフィルターを得た。

【0086】比較例5

実施例4において、表2に示すように、タルク40質量％、カオリン15質量％、石英B14質量％、酸化アルミニウム15質量％、水酸化アルミニウム16質量％の割合で混合してコーディエライト化原料を調整したこと、並びに得られたコーディエライト化原料100重量部に対して、造孔剤として、グラファイト20重量部、ポリエチレンテレフタレート4重量部、ポリメタクリル酸メチル9重量部を添加したこと以外は、実施例4と同様にしてハニカムフィルターを得た。

【0087】比較例6

実施例4において、表2に示すように、タルク40質量％、カオリン19質量％、石英B12質量％、酸化アルミニウム14質量％、水酸化アルミニウム15質量％の

割合で混合してコーディエライト化原料を調整したこと、並びに得られたコーディエライト化原料100重量部に対して、造孔剤として、グラファイト20重量部、ポリエチレンテレフタレート4重量部、ポリメタクリル酸メチル7重量部を添加したこと以外は、実施例4と同様にしてハニカムフィルターを得た。

【0088】実施例11

実施例10において、表2に示すように、コーディエライト化原料に、造孔剤として、グラファイト、ポリエチレンテレフタレート、及びポリメタクリル酸メチルを添加せずに、発泡樹脂であるアクリル系マイクロカプセル（商品名：F-50E、松本油脂製薬株式会社製）を、コーディエライト化原料100重量部に対して2.4重量部投入したこと以外は、実施例10と同様にしてハニカムフィルターを得た。

【0089】実施例12

実施例10において、表2に示すように、タルク40質量％、カオリン0質量％、石英D21質量％、酸化アルミニウム16質量％、水酸化アルミニウム23質量％の割合で混合してコーディエライト化原料を調整したこと、並びに得られたコーディエライト化原料100重量部に対して、造孔剤として、グラファイト10重量部、ポリエチレンテレフタレート5重量部、ポリメタクリル酸メチル5重量部、及び発泡樹脂であるアクリル系マイクロカプセル1.8重量部を添加したこと以外は、実施例10と同様にしてハニカムフィルターを得た。

【0090】実施例13

実施例10において、表2に示すように、タルク40質量％、カオリン5質量％、石英B19質量％、酸化アルミニウム17質量％、水酸化アルミニウム19質量％の割合で混合してコーディエライト化原料を調整したこと、及び得られたコーディエライト化原料100重量部に対して、造孔剤として、グラファイト20重量部、及び発泡樹脂であるアクリル系マイクロカプセル2.8重量部を添加したこと以外は、実施例10と同様にしてハニカムフィルターを得た。

【0091】3. 評価

カオリン及びタルク以外のシリカ源成分が、粒径75 μ m以上の粉末1.0質量％以下の粒径分布を有する実施例1～13では、50 μ mを超える細孔の容積が、全体の細孔容積の10％以下に制御されているハニカムフィルターを得ることができ、このハニカムフィルターでは、85％以上と高い捕集効率を達成することができた。特に、カオリン及びタルク以外のシリカ源成分が、粒径75 μ m以上の粉末を、0.1質量％以下で含有する粒径分布を有する実施例3、5では、50 μ mを超える細孔の容積が、全体の細孔容積の2％以下に制御されているハニカムフィルターを得ることができ、このハニカムフィルターでは、94％以上と極めて高い捕集効率を達成することができた。

【0092】 一方、カオリン及びタルク以外のシリカ源成分の粒径分布が、粒径75 μ m以上の粉末を、1.0質量%超過で含有する比較例1~4では、50 μ mを超える細孔の容積が、全体の細孔容積の10%を超えるハニカムフィルターが得られ、このハニカムフィルターでは、75%以下の低い捕集効率となってしまった。

【0093】 また、カオリンの含有率が、10質量%以下である実施例1~13では、10 μ m未満の細孔容積が、全体の細孔容積の15%以下に制御されているハニカムフィルターを得ることができた。このフィルターに触媒を付けた場合、触媒による細孔の目詰まりが抑制され、煤捕集時の圧力損失が小さいものと推定される。

【0094】 一方、カオリンの含有率が、10質量%を超える比較例5、6では、10 μ m未満の細孔容積が、全体の細孔容積の15%を超えるハニカムフィルターが得られた。このハニカムフィルターでは、触媒を付*

＊けた場合、触媒による細孔の目詰まりにより圧力損失が大きいものと推定される。

【0095】 また、コーディエライト化原料100重量部に対して、発泡剤を1.8~2.8重量部添加した実施例11~13では、気孔率が68~75%であるハニカムフィルターを得ることができ、このハニカムフィルターでは、91%以上と高い捕集効率を達成することができ、しかも、捕集圧損が、8.5(KPa)以下とスート捕集状態での圧力損失が小さかった。

10 【0096】 なお、実施例12において、発泡樹脂の添加量を3.2重量部に変更してハニカムフィルターを製造したところ、気孔率80%のハニカムフィルターが得られたものの、構造強度の点で、必ずしも充分なものではなかった。

【0097】

【表1】

コーディエライト化原料成分	平均粒径 (μ m)	粒径75 μ m以上の 粉末含有率(質量%)
タルク	20	4
カオリン	10	2
石英A	20	8
石英B	19	0.3
石英C	5	3
石英D	5	0.1
石英E	10	0.1
溶融シリカA	40	6
溶融シリカB	35	0.5
溶融シリカC	16	1
溶融シリカD	70	39
酸化アルミニウム	6	0.2
水酸化アルミニウム	2	0

【0098】

【表2】

[0099]

[表3]

No.	コーデアエライト化原料					造孔剤				
	タルク (質量%)	カオリン (質量%)	シリカ 源成分		酸化アルミニウム (質量%)	水酸化アルミニウム (質量%)	クラフト (重量部)	PET #1 (重量部)	PMM #2 (重量部)	発泡樹脂 #3 (重量部)
			成分	含有率(質量%)						
実施例1	37	0	溶解シリカB	19	0	44	20	7	7	0
実施例2	37	0	石英B	19	0	44	20	7	7	0
実施例3	40	1	石英D	21	19	19	20	10	10	0
実施例4	40	3	石英B	20	18	19	20	9	9	0
実施例5	40	3	石英D	20	18	19	25	5	10	0
実施例6	40	3	石英E	20	18	19	20	4	0	0
実施例7	40	3	溶解シリカB	20	18	19	20	3	9	0
実施例8	40	3	溶解シリカC	20	18	19	10	0	17	0
実施例9	40	5	石英B	19	17	19	20	7	7	0
実施例10	40	10	石英B	17	16	17	10	8	15	0
実施例11	40	10	石英B	17	16	17	0	0	0	2.4
実施例12	40	0	石英D	21	16	23	10	5	5	1.8
実施例13	40	5	石英B	19	17	19	20	0	0	2.8
比較例1	37	0	溶解シリカA	19	0	44	20	7	7	0
比較例2	40	3	石英A	20	18	19	20	7	9	0
比較例3	40	3	石英C	20	18	19	20	10	10	0
比較例4	40	3	溶解シリカD	20	18	19	20	6	7	0
比較例5	40	15	石英B	14	15	16	20	4	9	0
比較例6	40	19	石英B	12	14	15	20	4	7	0

* 1 PET:ポリエチレンテレフタレート
 * 2 PMM:ポリメタクリル酸メチル
 * 3 発泡樹脂:アクリル系マイクロカプセル

No.	気孔率 (%)	細孔分布(%)			平均細孔径 (μm)	熱膨張係数 ($\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)	捕集圧損 (KPa)	捕集効率 (%)
		$\sim 10\mu\text{m}$	10 $\sim 50\mu\text{m}$	50 $\mu\text{m}\sim$				
実施例1	60	2	89	9	26	0.6	9.4	86
実施例2	62	2	91	7	22	0.7	8.9	88
実施例3	65	5	93	2	17	0.6	8.7	94
実施例4	63	5	88	7	21	0.7	9.0	87
実施例5	65	10	88	2	16	0.6	8.5	95
実施例6	54	7	90	3	19	0.6	10.4	93
実施例7	58	7	85	8	23	0.6	9.9	87
実施例8	55	13	77	10	20	0.5	10.2	85
実施例9	61	8	86	6	20	0.7	9.1	89
実施例10	59	15	80	5	19	0.7	9.2	90
実施例11	68	15	75	10	21	0.9	8.5	91
実施例12	72	12	82	6	18	0.9	7.8	98
実施例13	75	8	82	10	25	1.0	7.4	96
比較例1	60	2	83	15	28	0.6	9.4	71
比較例2	62	4	79	17	22	0.7	9.1	68
比較例3	65	11	77	12	17	0.6	8.7	75
比較例4	57	5	57	38	33	0.7	10.1	48
比較例5	58	19	75	6	19	0.7	9.7	90
比較例6	56	24	70	7	17	0.7	10.2	88

【0100】

【発明の効果】 以上説明したように、本発明の多孔質ハニカムフィルター及びその製造方法によれば、バテキュレート等の捕集効率が高く、かつ細孔の目詰まりによる圧力損失の増大を防止することができ、特に、近年の

高圧燃料噴射、コモンレール等を採用したディーゼルエンジンに対応してこれらの特性を発揮することができる多孔質ハニカムフィルター及びその製造方法を提供することができる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	ターム (参考)
F 0 1 N 3/02	3 0 1	C 0 4 B 35/16	A
(72)発明者 末信 宏之		F ターム (参考)	3G090 AA02 BA01 CA03
愛知県名古屋市瑞穂区須田町 2 番 56 号 日			4D019 AA01 BA05 BB06 BC11 BC12
本碍子株式会社内			BD01 CA01
			4G019 FA01 FA12 FA13 GA01
			4G030 AA07 AA36 AA37 BA32 CA01
			CA10 GA11 HA05 HA08

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.